

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-033960

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 11-203021

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.1999

(72)Inventor : AKUI JUN
OZAKI KAZUHIRO
YOSHITAKE JUNYA
MIYAGAWA KENJI
SEKO KENJI

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin composition suitable for a soldering resist.

SOLUTION: The photosensitive resin composition contains (A) an unsaturated group-containing urethane resin having 20–300 mgKOH/g acid value, 0.2–5.0 mol/kg unsaturation degree and a number average molecular weight of 400–100,000, (B) a photopolymerization initiator and (C) a curing agent which cures the urethane resin A by a reaction with the carboxyl and hydroxyl groups of the resin A under heat. The urethane resin A is obtained by allowing (a) a hydroxyl-containing unsaturated resin to react with (b) a carboxyl-containing diol compound, (c) a diisocyanate compound and, optionally, (d) a polyol compound. The hydroxyl-containing unsaturated resin (a) is obtained by allowing 1 mol epoxy group of the diepoxide to react with 0.8–1.2 mol ethylenic unsaturated carboxylic acid, based on containing one carboxyl group and one ethylenic unsaturated group on the average in one molecule and having a number average molecular weight of 72–1,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-33960

(P2001-33960A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークト [®] (参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 2 H 0 2 5
7/40	5 0 1	7/40	5 0 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願平11-203021

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(22)出願日 平成11年7月16日(1999.7.16)

(72)発明者 阿久井 潤

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 尾崎 和洋

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 吉武 淳也

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトレジスト用感光性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 ソルダーレジストに適した感光性樹脂組成物
を提供する。

【解決手段】 下記成分

(A) (a) ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して
1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチ
レン性不飽和基を含有する数平均分子量72~1000
のエチレン性不飽和カルボン酸0.8~1.2モルを反
応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、(b)カルボキシ
ル基含有ジオール化合物、(c)ジイソシアネート化合
物及び(d)必要に応じてポリオール化合物を反応させ
てなる酸価20~300mg KOH/g、不飽和度0.
2~5.0モル/kg及び数平均分子量400~10
0,000の不飽和基含有ウレタン樹脂、(B)光重合
開始剤、及び(C)上記樹脂(A)のカルボキシル基及
び/又は水酸基と熱により硬化する硬化剤を含有するこ
とを特徴とするフォトレジスト用感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分

(A) (a) ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量72～1000のエチレン性不飽和カルボン酸0.8～1.2モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、(b) カルボキシル基含有ジオール化合物、(c) ジイソシアネート化合物、及び(d) 必要に応じてポリオール化合物を反応させてなる酸価20～300mg KOH/g、水酸基価0～200mg KOH/g、不飽和度0.2～5.0モル/kg及び数平均分子量400～100,000の不飽和基含有ウレタン樹脂、(B) 光重合開始剤、及び(C) 上記樹脂(A)のカルボキシル基及び/又は水酸基と熱により硬化する硬化剤を含有することを特徴とするフォトレジスト用感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (1) 基材上に請求項1に記載のフォトレジスト用感光性樹脂組成物を塗装して被膜を形成する工程、(2) 基材上に形成されたフォトレジスト用感光性樹脂被膜表面に所望のレジスト被膜(画像)が得られるようにレーザー光線で直接もしくは光線でネガマスクを通して感光して硬化させる工程、(3) 上記(2)工程で形成されたレジスト被膜をアルカリ現像処理して基材上にレジストパターンを形成する工程、及び(4) 上記(3)工程で形成されたレジストパターンを加熱させる工程を含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフォトレジストに用いる感光性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、銅などの金属、ITOなどの導電性金属酸化物により形成される導電回路や電極パターン等の基板を製造するために用いる感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 近年、感光性樹脂組成物は、フォトレジスト、平板ないし凸版用製版材、オフセット印刷用PS版、情報記録材料、レリーフ像作製材料など多種の用途に広く使われてきている。従来、プリンタ配線基板などの導体回路を形成するため、感光性レジストを塗布した基板に、露光/現像によりレジストパターンを形成した後、エッチングにより不要部分を除去することが行われている。

【0003】 このような感光性レジスト組成物としては、例えば、カルボキシル基を有する不飽和樹脂を用いて、希アルカリで現像できる感光性レジスト組成物(例えば特開平3-223759号公報参照)が公知である。上記したカルボキシル基含有不飽和樹脂は、通常、該公報にも記載されるようにアクリル酸のようなカルボキシル基含有不飽和モノマーを(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとラジカル共重合反応させてポリ

カルボン酸樹脂を製造したのち、該樹脂とグリシル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマーとを付加反応させることにより製造されている。しかしながら、該感光性レジスト組成物により形成されたレジストパターン被膜は、柔軟性や耐衝撃性等の機械的な被膜物性が劣る、このために例えば、基板をローラー等により搬送して現像している間にレジストパターン被膜がローラーにより傷ついたり、剥がれたりするといった問題や、また、銅張積層板基材の厚さが0.3mm以下の薄い基板に従来の感光性樹脂組成物を塗装した場合には、輸送中に膜折れなどの不良品が多くなるなどの問題があった。また、感光性樹脂組成物として特開平7-41708号公報に水溶性または分散性の酸基及びエチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂及び非水溶性光重合開始剤を含有する電着塗料組成物が開示されている。この組成物で形成されるレジストパターンは上記した問題点はほぼ改良されるが、該樹脂中の光反応性基は分子末端にしか存在しないので光に対する感度が低下すること、また未硬化膜をタックレスにするため樹脂を高分子量化させて使用するので樹脂中の不飽和基濃度が低くなり光に対する感度が低下するといった問題が生じる。更に、従来の感光性レジスト組成物により形成されたソルダーレジスト等の(永久)レジストでは、基材密着性、無電解金メッキ性等の密着性が不十分であり改良が必要である。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記した問題点のない、感光性樹脂組成物を得るために鋭意研究を重ねた結果、特定の合成法により製造されたカルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂、光重合開始剤及び硬化剤を含有する感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂被膜は、柔軟性、耐衝撃性等の機械的性能が良好でローラーによるパターンの破損及び輸送中の膜折れなどの問題がなく、基材に対する密着性に優れ、しかも高感度であり、特にソルダーレジストに適した被膜が提供できるものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 かくして、本発明に従えば、

1. 下記成分

(A) (a) ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量72～1000のエチレン性不飽和カルボン酸0.8～1.2モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、(b) カルボキシル基含有ジオール化合物、(c) ジイソシアネート化合物、及び(d) 必要に応じてポリオール化合物を反応させてなる酸価20～300mg KOH/g、水酸基価0～200mg KOH/g、不飽和度0.2～5.0モル/kg及び数平均分子量400～100,000の不飽和基含有ウレタン樹脂、(B) 光重合開始剤、及び

(C) 上記樹脂(A)のカルボキシル基及び/又は水酸基と熱により硬化する硬化剤を含有することを特徴とするフォトレジスト用感光性樹脂組成物、

2、(1) 基材上に上記のフォトレジスト用感光性樹脂組成物を塗装して被膜を形成する工程、(2) 基材上に形成されたフォトレジスト用感光性樹脂被膜表面に所望のレジスト被膜(画像)が得られるようにレーザー光線で直接もしくは光線でネガマスクを通して感光して硬化させる工程、(3) 上記(2)工程で形成されたレジスト被膜をアルカリ現像処理して基板上にレジストパターンを形成する工程、及び(4) 上記(3)工程で形成されたレジストパターンを加熱させる工程を含むレジストパターン形成方法に係わる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物において、不飽和基含有ウレタン樹脂(A)を製造するための水酸基含有不飽和樹脂(a)は、ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量が72~1000、好ましくは72~600のエチレン性不飽和カルボン酸0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂(a)である。エチレン性不飽和カルボン酸の数平均分子量が72未満になると入手し難くなり、一方1000を超えると樹脂(a)中の不飽和基濃度が小さくなりレジスト等の感度が低下するので好ましくない。また、反応させるエチレン性不飽和カルボン酸の割合が0.8モル未満になると高分子量化するために未露光部分の被膜が現像液により溶解除去できないために繊細なレジストパターン被膜が形成できず、一方、1.2モルを超えると未反応の該エチレン性不飽和カルボン酸が被膜中に残るので好ましくない。

【0007】水酸基含有不飽和樹脂(a)で使用されるジエポキシドは、従来から公知の脂環族型エポキシ基(脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基、脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基)、脂肪族型エポキシ基(直鎖状炭化水素上にあるエポキシ基)をエポキシ基とし、このエポキシ基を1分子中に平均2個有するものである。このエポキシ基は同一もしくは異なって含有していても構わない。該ジエポキシドとしては、数平均分子量が160~2,000、特に200~1000のものが好ましい。数平均分子量が160未満のものは入手し難く、一方2,000を越えるものは樹脂(a)中の不飽和基濃度が小さくなりレジスト等の感度が低下するので好ましくない。

【0008】上記したジエポキシドとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノールのジグリシジルエーテル化合物；セロキサイド2021、セロキサイド2080、セロキサイド30

00、エポリードNT212、エポリードNT214、エポリードNT228、エポリードCDM(以上、ダイセル化学工業社製、商品名)；デナコールEX-201、デナコールEX-211、デナコールEX-212、デナコールEX-810、デナコールEX-850、デナコールEX-821、デナコールEX-830、デナコールEX-841、デナコールEX-861、デナコールEX-911、デナコールEX-941、デナコールEX-920、デナコールEX-931、デナコールEX-992、デナコールEX-701、デナコールEX-721、デナコールEX-203、デナコールEX-711(以上、ナガセ化成工業社製、商品名)などを挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。

【0009】また、ジエポキシドと反応させるエチレン性不飽和カルボン酸は、1分子中にエチレン性不飽和基を平均1個有し、そして数平均分子量が72~1000、特に72~300のものが好ましい。数平均分子量が72未満のものは入手し難く、一方1000を越えるものはレジスト等の感度が悪くなるので好ましくない。該エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸；アロニックスM-5300、アロニックスM-5400、アロニックスM-5600(以上、東亞合成社製、商品名)；ビスコート#2000、ビスコート#2100、ビスコート#2150、ビスコート#2180(以上、大阪有機化学工業社製、商品名)などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらのものは単独もしくは2種以上のものを組み合わせて使用することができる。これらの中でも特に(メタ)アクリル酸を使用すると不飽和濃度が高く、高感度化になるのでこのものを使用することが好ましい。

【0010】ジエポキシドとエチレン性不飽和樹脂との反応は、両者の混合物又はこの混合物を必要に応じて実質的に不活性な有機溶剤に溶解もしくは分散した有機溶剤溶液に必要に応じて酸基とエポキシ基との反応触媒を配合し、公知の反応条件、例えば、通常反応温度約50~約300℃、好ましくは約60~約200℃の温度範囲内で、約10分間~約50時間、約20分間~24時間の範囲内で反応させることができる。また、該反応はエチレン性不飽和がラジカル重合反応を起こさないように、例えば、酸素雰囲気で行うことが好ましい。該反応

触媒としては、従来から公知の酸基とエポキシ基との反応触媒、例えば、テトラブチルアンモニウムプロマイド等の触媒を使用することができる。該触媒は、通常、両成分の配合量100重量部に対して約0.01~1.0重量部、好ましくは約0.05~5重量部の範囲で使用することができる。

【0011】また、上記した有機溶剤としては、エポキシ基、エチレン性不飽和基、イソシアネート基などの官能基と実質的に反応しない不活性なものを使用することが好ましい。このものとしては、具体的には、例えば、炭化水素系として、ベンゼン、トルエン、キシレン等、

ケトン系として、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサン等、エステル系として、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール等を挙げることができる。不飽和基含有ウレタン樹脂（A）の製造で使用されるカルボキシル基含有ジオール（b）は、1分子中に平均約1個以上のカルボキシル基と1分子中に平均約2個の水酸基を含有する化合物であり、このものの具体例としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール吉草酸などを挙げることができが、特にこれらに限定されるものではない。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。これらの中でも特にジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸は有機溶剤に溶解し易いことからこのものを使用することが好ましい。

【0012】不飽和基含有ウレタン樹脂（A）の製造で使用されるジイソシアネート化合物（c）は、1分子中に平均約2個のイソシアネート基を含有する化合物である。該イソシアネート化合物としては、脂肪族系ジイソシアネート化合物、脂環族系ジイソシアネート化合物、芳香族系ジイソシアネート系化合物等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。ジイソシアネート化合物（c）としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は2, 6）-ジイソシアネート、1, 3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、フェニルジイソシアネート、ハロゲン化フェニルジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、オクタデシレンジイソシアネート、1, 5ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート重合体、ジフェニルメタンジイソシアネートの重合体、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体、3-フェニル-2-エチレンジイソシアネート、クメン-2, 4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-エトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、5, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、ベンジジンジイソシアネート、9, 10-アンスラセンジイソシアネート、4, 4' -

ジイソシアネートベンジル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、2, 6-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネートジフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアネートジフェニル、1, 4-アンスラセンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、2, 4, 6-トリレントリイソシアネート、2, 4, 4'-トリイソシアネートジフェニルエーテル、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは単独もしくは2種以上を併用することができる。

【0013】不飽和基含有ウレタン樹脂（A）の製造において、必要に応じて上記した成分以外に1分子中に少なくとも2個のアルコール性やフェノール性等の水酸基を含有するポリオール（d）を反応させることもできる。また、該ポリオール成分には必要に応じて1分子中に1個のエチレン性不飽和基を含有するエチレン性不飽和基含有ポリオールも使用することができる。ポリオール（d）としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量6000以下）、トリメチレングリコール、ポリプロピレングリコール（分子量6000以下）、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ヘキシレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、1, 1-デカンジオール、シクロヘキサンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール、4-メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール、3-メチレン-1, 5-ペンタンジオール、（2-ヒドロキシエトキシ）-1-プロパノール、4-（2-ヒドロキシエトキシ）-1-ブタノール、5-（2-ヒドロキシプロポキシ）-1-プロパノール、4-（2-ヒドロキシプロポキシ）-1-ブタノール、5-（2-ヒドロキシプロポキシ）-1-ペンタノール、1-（2-ヒドロキシエトキシ）-2-ブタノール、1-（2-ヒドロキシエトキシ）-2-ペンタノール、水素化ビスフェノールA、グリセリン、ポリカプロラクトン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタントリオール、トリスピドロキシメチルアミノメタン、3-（2-ヒドロキシエトキシ）-1, 2-ブロパンジオール、3-（2-ヒドロキシプロポキシ）-1, 2-ブロパンジオール、6-（2-ヒドロキシエトキシ）-1, 2-ヘキサンジオール、ペンタエリスリトール、ジペ

せて、該樹脂の分子鎖末端にエチレン性不飽和基を導入することができる。

【0016】上記した水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ペントエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、アルアルコール、ブタンジオールモノアクリレート、ブタジオールモノメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、クロチルアルコール、プロピレングリコールモノアクリレート等が挙げられる。また、上記した以外にもグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとモノカルボン酸化合物（例えば、酢酸、プロピオン酸、クロトン酸など）との付加物、（メタ）アクリル酸とエポキシ化合物（例えば、エピクロルヒドリン、フェニルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、下記一般式（I）、（II）及び（III）等）との付加物なども使用することができる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

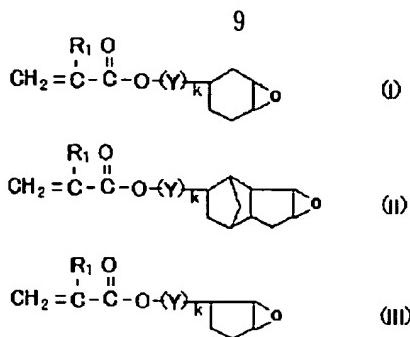
【0017】また、上記した成分（a）～（c）及び必要に応じて（d）を反応させて得られる樹脂が水酸基を有する場合には、必要に応じてイソシアネート基含有エチレン性不飽和モノマーと反応させて、該樹脂の分子鎖末端にエチレン性不飽和基を導入することができる。該イソシアネート基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、イソシアヌ酸エチルメタクリレート、ジイソシアネート化合物の1個のイソシアネート基に水酸基とエチレン性不飽和基を有する单量体を付加させて得られる付加物（例えば、イソホロンジイソシアネートとヒドロキシエチルメタクリレートとのモノアダクト等）が挙げられる。更に、上記した成分（a）～（c）及び必要に応じて（d）を反応させて得られる樹脂のカルボキシル基の一部とエポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーと反応させて、該樹脂中にエチレン性不飽和基を導入することもできる。該エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドや下記一般式（I）、（II）及び（III）等が挙げられる。

【化1】

ンタエリスリトール、マニトール、グルコースなどがあげられる。また、上記したエチレン性不飽和基含有ポリオールとしては、例えば、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ペントエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ジペントエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ジペントエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシソシアヌレートモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ペントエリスリトールモノアリルエーテル、ペントエリスリトールジアリルエーテル等が挙げられる。

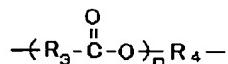
【0014】本発明の感光性樹脂組成物で使用する不飽和基含有ウレタン樹脂（A）は、上記した成分（a）～（c）及び必要に応じて（d）を配合し、従来から公知のイソシアネート基と水酸基との反応条件によって製造することができる。該反応において、これらの成分を溶解もしくは分散し、且つこれらの反応を阻害しない不活性な有機溶剤溶媒を必要に応じて使用することができる。該有機溶剤溶媒としては、例えば、上記した炭化水素系、ケトン系、エステル系等と同様のものを使用することができる。イソシアネート基と水酸基との反応は、通常、約20～約250℃、特に約50～200℃の範囲で約10分間～約24時間、特に約20分間～約10時間の範囲で反応させることができが好ましい。また、該反応において、必要に応じてイソシアネート基と水酸基との公知の反応触媒、例えば、オレイン酸鉛、テトラブチルスズ、三塩化アンチモン、トリフェニルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニアム、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジアセチルオキシジスタノキサン、オクチル酸スズ、ジブチルチジラウレート、ジブチルチジニアセテート、1, 4-ジアザ[2, 2, 2]ビシクロエタン、N-エチルモルホリン等を挙げることができる。該触媒は、通常、（a）～（d）成分の総合計量固形分100重量部に対して約0. 01～10重量部、好ましくは約0. 1～5重量部の範囲で使用することができる。

【0015】また、上記した成分（a）～（c）及び必要に応じて配合する（d）成分の配合割合は、最終的に得られる不飽和基含有ウレタン樹脂（A）が上記した酸価、不飽和度及び数平均分子量の範囲に入るように適宜配合すれば良いが、上記各成分（a）～（d）の総合計量固形分を基準として、（a）成分が約5～約50重量%、好ましくは約10～約40重量%、（b）成分が約3～約50重量%、好ましくは約5～約30重量%、（c）が約5～約60重量%、好ましくは約10～約50重量%、（d）が約0～約50重量%、好ましくは約0～約40重量%の範囲である。また、上記した成分（a）～（c）及び必要に応じて（d）を反応させて得られる樹脂がイソシアネート基を有する場合には、必要に応じて水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと反応さ



上記した一般式中(I)、(II)及び(III)において、R₁は水素原子又はメチル基を表し、kは0～1の整数を表し、Yは

【化2】



で示される2価の基を表し、R₂は炭素数1～10の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、R₃は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、nは0～10の整数である。上記した一般式(I)、(II)及び(III)において、特にkが1のもの、nが0でR₃が炭素数1～4のもの、nが1でR₂が炭素数1～5でR₃が炭素数1～4のものが好ましい。かくして得られた不飽和基含有ウレタン樹脂(A)は、酸価が20～300mg KOH/g、好ましくは30～100mg KOH/g、不飽和度が0.2～5.0モル/kg、好ましくは0.7～5.0モル/kg、数平均分子量が400～100000、好ましくは400～50000の範囲内である。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の酸価が20mg KOH/g未満になると現像性が低下し、他方、300mg KOH/gを越えると光硬化膜の水溶性が高くなるために現像時にレジストパターンが流されてレジスト膜が形成できなくなるといった欠点がある。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の不飽和度が0.2モル/kg未満になると、感光性が悪く、塗膜が硬化するのに長時間光照射する必要があり、他方、5.0モル/kgを越えると不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の熱安定性が悪くなるため樹脂の合成時や貯蔵時にゲル化しやすくなるといった欠点がある。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)の数平均分子量が400未満になると塗装した塗膜が脆くなり、他方、数平均分子量が100000を越えると現像時に膜残りなどが生じるといった欠点がある。不飽和基含有ウレタン樹脂(A)は水酸基価0～200mg KOH/gを有することができる。このような水酸基は硬化剤(C)により硬化させるために使用することができる。

【0018】本発明の感光性樹脂組成物で使用される光重合開始剤(B)は従来から公知のものを特に制限なし使用することができる。具体的には、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1

一ヒドロキシクロヘキシリーフェニルケトン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシ fosfinオキサイド、ベンゾフェノン、O-ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロ)-S-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、鉄-アレン錯体、チタノセン化合物などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらの光重合開始剤は単独もしくは2種類以上を混合して使用できる。その配合量は、前記した不飽和基含有ウレタン樹脂(A)100重量部(固体分)に対して約0.1～約10重量部、特に約0.2～約8重量部の範囲が好ましい。本発明の感光性樹脂組成物で使用される硬化剤(C)は、上記樹脂(A)のカルボキシル基及び/又は水酸基と反応硬化する硬化剤である。

【0019】該硬化剤としては、例えば、水酸基と反応する硬化剤としては、メチル化メラミン樹脂、混合アルキル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキル化スピログアナミン樹脂、不飽和基を有するアミノ樹脂等のアミノ樹脂、N-メチロール(メタ)アクリルアミドまたはそのアルキルエーテル化物の(共)重合体が挙げられる。また、カルボキシル基と反応する硬化剤としては、例えば、メチルグリシジルメタクリレート(M-GMA)及びその(共)重合体のようなアルキルグリシジル基を有する化合物、脂環式エポキシを有する化合物、アリルを酸化することによって得られるエポキシを有する化合物、不飽和脂肪酸誘導体をエポキシ化して得られるエポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン等のエポキシ樹脂、オキサゾリン基を有する化合物、オキセタン基を有する化合物等が挙げられる。硬化剤(C)は単独もしくは2種類以上を混合して使用できる。その配合量は、前記した不飽和基含有ウレタン樹脂(A)100重量部(固体分)に対して約1～約50重量部、特に約2～約40重量部の範囲が好ましい。硬化剤(C)の配合割合が約1重量部未満になると硬化性が低下し、密着性、ハンダ耐熱性、耐無電解金メッキ性等の性能が劣り、一方、約50重量部を越えると光硬化性が低下し繊細なパターンが形成されない。

【0020】本発明の感光性樹脂組成物において、光重合開始剤(B)による光重合反応を促進させるため、必要に応じて光増感促進剤を光重合開始剤(B)と併用し

てもよい。併用し得る光増感促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等の3級アミン系、トリフェニルホスフィン等のアルキルfosfin系、 β -チオジグリコール等のチオエーテル系、などが挙げられる。これらの光増感促進剤はそれぞれ単独もしくは2種類以上を混合して使用できる。光増感促進剤の配合量は、前記した不飽和基含有ウレタン樹脂(A) 100重量部(固形分)に対して約0.1~約10重量部、特に約0.2~約8重量部の範囲が好ましい。

【0021】更に、本発明の感光性樹脂組成物において、光重合開始剤(B)と組み合わせて増感色素を併用することもできる。具体例としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系などの色素が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。増感色素の配合量は、前記した不飽和基含有ウレタン樹脂(A) 100重量部(固形分)に対して約0.1~約10重量部、特に約0.2~約8重量部の範囲が好ましい。本発明の感光性樹脂組成物において、光硬化性や硬化膜の機械強度などの性能を向上させるために不飽和基含有ウレタン樹脂(A)以外の従来から公知の重合性不飽和基含有樹脂や重合性不飽和モノマーなどを必要に応じて使用することができる。上記した重合性不飽和基含有樹脂としては、例えば、水酸基含有ポリエステル樹脂に(メタ)アクリル酸を縮合反応させた樹脂、不飽和基含有エポキシ樹脂及び不飽和基含有アクリル樹脂などが挙げられる。

【0022】上記した重合性不飽和基含有モノマーとしては、例えば、下記した1分子中に1~3個の重合性不飽和基を含有する不飽和重合性モノマーが挙げられる。1分子中に1個の重合性不飽和基を含有する不飽和重合性モノマーとして、例えば、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキセニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、 ε -カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソ

ボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、 ε -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アロニックスM110(東亞合成株式会社製、商品名)、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドブチルエーテル、アクリロイルモルリン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ビロリドンなどが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0023】1分子中に2個の重合性不飽和基を含有する不飽和重合性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドfosfate、カヤラッドHX-220、同左620、同左R-604、同左MANDA(以上、日本化薬株式会社製、商品名)などが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0024】1分子中に3個の重合性不飽和基を含有する不飽和重合性モノマーとして、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペントエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。上記したその他の樹脂やモノマーは不飽和基含有ウ

レタン樹脂（A）100重量部に対して約100重量部以下の範囲で配合することができる。

【0025】また、本発明の感光性樹脂組成物には、耐熱性、密着性、硬度などの被膜性質を向上する目的で、硫酸バリウム、無定形シリカ、タルク、クレー、雲母粉等の公知慣用の無機充填剤が配合できる。無機充填剤の配合割合は樹脂（A）100重量部に対して10～200重量部、好ましくは30～150重量部の範囲である。

【0026】更に、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*t*er*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の公知慣用の重合禁止剤、微粉シリカ、ペントン、モンモリロナイト等公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および／または、レベリング剤、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、2-アミノチアゾール、2-アミノ-4-メチルチアゾール、2, 5-ジメルカプト1, 3, 4チアゾール等のチアゾール化合物、2-アミノ-1, 3, 4メチルチアジアゾール、5-アミノ-2-メルカプト1, 2, 4チアジアゾール、2-アミノ-5-メチル1, 2, 4チアジアゾール等のチジアゾール化合物、1, 2, 4トリアゾール、3-アミノ1, 2, 4トリアゾール、5-アミノ-2-メルカプト1, 2, 4トリアゾール、4-アミノ1, 2, 4トリアゾール、3-メルカプト1, 2, 4トリアゾール等のトリアゾール化合物、1Hテトラゾール、5-アミノ1Hテトラゾール、1-メチル-5-メルカプト1Hテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプト1Hテトラゾール等のテトラゾール化合物、ビニルトリアジン化合物及びその誘導体、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

【0027】また、本発明の感光性樹脂組成物は、上記以外にも必要に応じて染料、各種添加剤（重合禁止剤、タレ止め剤、塗面改質剤、可塑剤など）、その他の樹脂あるいは塗布を容易にするための有機溶剤などの溶媒などを添加することができる。本発明の感光性樹脂組成物は、有機溶剤系感光性樹脂組成物、無溶媒系（低溶剤系）感光性樹脂組成物及び水系感光性樹脂組成物として使用することができる。該有機溶剤系感光性樹脂組成物は、上記した成分（A）、（B）及び（C）を有機溶剤に溶解もしくは分散することによって得られる。また、無溶媒系感光性樹脂組成物は、上記した成分（a）の製造時に有機溶剤を使用しないで製造することにより製造できる。また、有機溶剤を使用して成分（a）を製造し

た場合には、このものを真空ポンプ等で減圧して有機溶剤の一部または全部を除去することにより、または有機溶剤を使用して成分（a）を製造し次いで水性化した樹脂組成物を真空ポンプ等で減圧して有機溶剤の一部または全部を除去することにより得られる。

【0028】上記した水系感光性樹脂組成物は、有機溶剤を含有もしくは含有しない不飽和基含有ウレタン樹脂（A）に塩基性中和剤で中和し、次いで水に溶解もしくは分散することにより得られる。該水系感光性樹脂組成物において、有機溶剤を使用した場合には中和、水希釈した後、真空ポンプ等で減圧して有機溶剤の一部または全部を除去することにより低溶剤もしくは無溶剤の水系感光性樹脂組成物を製造することができる。上記した塩基性中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、モノメチルジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。これらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。該塩基性中和剤の配合割合は、樹脂（A）の酸基に対して、約0.3～約2当量、特に約0.4～1.5当量の範囲内が好ましい。

【0029】この水系感光性樹脂組成物は、通常の下記塗装方法で塗装する以外に被塗物が導電性（銅張り基板等）の場合にはアニオン電着塗装方法により塗装することができる。該アニオン電着塗装で使用されるアニオン電着塗料は、上記した水系感光性樹脂組成物を濃度（固形分濃度）3～25重量%、特に5～15重量%の範囲及びPH7～9の範囲に調整したものを浴塗料として使用することができる。アニオン電着塗料は、例えば、次のようにして被塗物である導体表面に塗装することができる。即ち、まず、浴のPHと浴濃度を上記の範囲に調整し、浴温度を約15℃～約40℃、好ましくは約15℃～約30℃に管理する。次いで、このように管理された電着塗装浴に、塗装される導体を陽極とし、浸漬、約5V～約200Vの直流電流を陰極との間で通電する。通電時間は約10秒間～約5分間が適当である。

【0030】また、本発明の有機溶剤系感光性樹脂組成物、低溶剤系感光性樹脂組成物及び水系感光性樹脂組成物を支持基材に塗布して乾燥したものをドライフィルムとして使用することができる。ドライフィルム表面の感光性樹脂被膜は、巻き付けて貯蔵した際に該被膜と被膜もしくは被膜と支持基材とが粘着しない樹脂により形成されることが好ましい。このものとしては、樹脂の軟化温度が約10～200℃、特に15～100℃の範囲内が好ましい。本発明で使用する支持基材は、例えば、感光性樹脂層を支持基材に固定化するとともに被着物（例えば、プリント基板等）表面に対する貼り付けを容易に行うことができるように設けられる基材である。該

基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、アラミド、カブトン、ポリメチルベンテン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムの何れも使用できるが、特にポリエチレンテレフタレートフィルムを使用することが、コストおよび感光性ドライフィルムとしての良好な特性を得る上で最も最適であると言える。支持基材の膜厚は、通常約10 μm～約5 mm、特に約15 μm～約500 μmの範囲内が好ましい。また、これら支持基材上に上記した感光性樹脂組成物をローラー法、スプレー法、シルクスクリーン法等にて塗布もしくは印刷することによって、感光性樹脂ドライフィルムを製造することができる。勿論、該感光性樹脂組成物の被膜の基材からの剥離性を高める為に基材に予め離型剤（シリコーン、ワックス等）を支持基材に塗布しても構わない。感光性樹脂層の膜厚は、通常10 μm～200 μm、特に15 μm～150 μmの範囲内が好ましい。支持基材表面に塗布もしくは印刷した樹脂組成物は、基板等に熱ラミネートして貼り付けることができる。ドライフィルムを基板に貼付けした後、該基材を剥離して現像される。

【0031】本発明の感光性樹脂組成物は、一般に用いられている公知の感光性材料、例えば、塗料、インキ、接着剤、エッティングレジスト材、ソルダーレジスト材、メッキレジスト材、フォトビアビルドアップ絶縁材刷板材（平板や凸版用製版材、オフセット印刷用PS板）情報記録材料、レリーフ像作製材料、光ファイバー用被覆材等幅広い用途への使用が可能である。

【0032】次に、本発明の感光性樹脂組成物を使用してレジストパターンを形成した1つの例示について説明する。該レジストパターンは、（1）基材上に本発明のフォトレジスト感光性樹脂組成物を塗装し被膜を形成する工程、（2）基材上に形成されたフォトレジスト用感光性樹脂被膜表面に所望のレジスト被膜（画像）が得られるようにレーザー光線で直接もしくは光線でネガマスクを通して感光して硬化させる工程、（3）上記（2）工程で形成されたレジスト被膜をアルカリ現像処理して基板上にレジストパターンを形成する工程

（4）上記（3）工程で形成されたレジストパターンを加熱させる工程により形成することができる。上記した基材としては、電気絶縁性のガラスエポキシ板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムやプラスチック板；これらのプラスチック板やプラスチックフィルムの表面に銅、アルミニウム等の金属箔を接着することによって、もしくは銅、ニッケル、銀等の金属又は酸化インジウム一錫（ITO）に代表される導電性酸化物等の化合物を真空蒸着、化学蒸着、メッキ等の方法で導電性被膜を形成したもの：スルーホール部を設けたプラスチック板やプラスチックフィルムの表面及びスルーホール部に導電性被膜を形成したもの：銅板等の金属板、パターン形成され

ている銅スルーホールプリント配線基板等が挙げられる。

【0033】上記塗装（1）工程において感光性樹脂組成物が、有機溶剤系、水系の場合は、基板の表面にスプレー塗装、静電塗装、スピン塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、カーテンフロー塗装、シルク印刷等の手段により塗装し、必要に応じてセッティング等を行って、約50～130℃の範囲の温度で乾燥を行うことにより感光性樹脂被膜を形成することができる。このようにして形成された被膜は次いで工程（2）で露光されるが、必要に応じて該被膜表面に酸素を遮断し露光による感光性被膜の硬化の阻害を防止するために従来から公知の非感光性のカバーコート層を設けることができる。露光は、パターンを描いたフィルム（フォトマスク）を介して紫外線などの活性光線を照射することで画像を形成するフォトマスク法、あるいはレーザー光などにより、直接描画することにより画像を形成するLDI法によりレジストパターンを形成させることができる。また、感光性樹脂組成物が、電着塗料の場合は、電着塗装した後、水切り、エアープロー等を行って、必要に応じて約50から130℃の範囲の温度で乾燥を行うことにより感光性樹脂被膜を形成することができる。上記した感光性樹脂被膜の膜厚は約0.5～100 μm、特に約1～50 μmの範囲が好ましい。

【0034】露光工程（2）で使用する光線としては、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させるものであれば特に制限なしに従来から公知のものを使用することができる。光線としては、例えば、紫外線、可視光線、レーザー光（近赤外線、可視光レーザー、紫外線レーザー等）が挙げられる。その照射量は、通常0.5～2000 mJ/cm²、好ましくは1～1000 mJ/cm²の範囲内が好ましい。また、光線の照射源としては、従来から使用されているもの、例えば、超高压、高压、中压、低压の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タンゲステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源や紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や、可視領域に発振線を持つ各種レーザー等が使用できる。高出力で安定なレーザー光源として、アルゴンイオンレーザー（488 nm）、あるいはYAGレーザーの第二高調波（532 nm）が好ましい。現像処理（3）は、未硬化被膜の洗い出しへは、通常、カセイソーダー、炭酸ソーダー、カセイカリ、アンモニア、アミン等を水に希釀した弱アルカリ水溶液が使用される。カバーコートが設けられている場合には現像処理前にこのカバーコートを取り除いておくことが好ましい。加熱処理（4）は、ソルダーレジスト等のように回路を保護するために設けられた剥離を行なわない永久レジストを形成するために上記現像処理（3）後に、熱風乾燥機、赤外乾燥機等で加熱処理を行い、樹脂（A）のカルボキシル基又は水酸基を含有す

る場合には水酸基と反応硬化する硬化剤(C)との反応によりレジスト硬化膜を形成させる工程である。加熱は、硬化剤の種類に応じて適当な加熱条件を設定すればよいが、通常、約50～300℃、好ましくは約90～200℃で約1～120分間、好ましくは約10～90分間の範囲である。また、銅張り基材を使用した場合には、露出した銅層(非回路部分)を塩化第2鉄や塩化第2銅の水溶液でエッティングすることにより除去することができる。また、レジスト被膜の除去はカセイソーダ等の強アルカリや塩化メチレン等の溶剤により除去される。

【0035】

【発明の効果】 本発明の感光性樹脂組成物は各種塗装方法で塗装でき、塗装膜を加熱乾燥し、均一な感光膜を形成する。この感光膜はフォトマスク法、または、LDI法で露光すると、未露光部は弱アルカリによって現像され、また、露光部も強アルカリによって除去することができるので、従来の感光性樹脂組成物と置き換えることができる。また、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される露光部のレジスト膜の柔軟性、耐衝撃性、感度が従来のフォトレジストより大きく向上しているために、レジスト膜の欠け等が低減し、製品であるプリント基板の不良率を小さくすることができる。更に、パターン形成後のレジストを加熱することにより耐薬品性に優れ、かつ強靭なレジストを形成することができるので、特にレジスト膜の基盤目密着性、無電解金メッキ性等の密着性等の性能が優れる。

【0036】

【実施例】 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は下記した実施例に限定されるものではない。なお、合成例及び実施例において「部」及び「%」は重量基準である。

合成例1(実施例)

4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン500部、エピコート828EL(油化シェル株式会社製、商品名)760部、ハイドロキノン0.1部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド1部を入れて攪拌し、空気を吹き込みながらアクリル酸288部を110℃で1時間かけて滴下し、さらに8時間その温度を保持し反応させ、不飽和基含有ジオールの溶液を得た。さらに空気を吹き込みながらこの溶液にジメチロールプロピオン酸268部、イソホロンジイソシアネート666部を添加して攪拌し、100℃で8時間保持し反応させる。イソシアネート基の残存がほとんど認められなくなったのを確認した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル820部を入れ冷却し、カルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂(酸価57mgKOH/g:不飽和度2.0モル/kg:数平均分子量1980)の溶液を得た。

【0037】合成例2(実施例)

4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン500部、セロキサイド2021(ダイセル株式会社製、商品名)260部、ハ

イドロキノン0.1部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド1部を入れて攪拌し、空気を吹き込みながらメタクリル酸172部を110℃で1時間かけて滴下し、さらに8時間その温度を保持し反応させ、不飽和基含有ジオールの溶液を得た。さらに空気を吹き込みながらこの溶液にジメチロールプロピオン酸402部、エチレングリコール62部、トリレンジイソシアネート1044部を添加して攪拌し、100℃で3時間反応させた後、その温度で2-ヒドロキシエチルアクリレート232部を添加し、5時間反応させる。イソシアネート基の残存がほとんど認められなくなったのを確認した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル950部を入れ冷却し、カルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂(酸価77mgKOH/g:不飽和度1.8モル/kg:数平均分子量2170)の溶液を得た。

【0038】合成例3(実施例)

4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン500部、デナコールEX-201(ナガセ化成工業社製、商品名)472部、ハイドロキノン0.1部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド1部を入れて攪拌し、空気を吹き込みながらアクリル酸288部を110℃で1時間かけて滴下し、さらに8時間その温度を保持し反応させ、不飽和基含有ジオールの溶液を得た。さらに空気を吹き込みながらこの溶液にジメチロールプロピオン酸268部、ポリエチレングリコール(分子量600)1200部、ヘキサメチレンジイソシアネート840部を添加して攪拌し、100℃で3時間反応させた後、その温度でイソシアノ酸エチルメタクリレート310部を添加し、5時間反応させる。イソシアネート基の残存がほとんど認められなくなったのを確認した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル1770部を入れ冷却し、カルボキシル基含有不飽和ウレタン樹脂(酸価33mgKOH/g:不飽和度1.8モル/kg:数平均分子量3380)の溶液を得た。

【0039】合成例4(実施例)

4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン500部、セロキサイド2021(ダイセル株式会社製、商品名、エポキシ樹脂)260部、ハイドロキノン0.1部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド1部を入れ攪拌し、空気を吹き込みながらメタクリル酸172部を110℃で1時間かけて滴下し、更に8時間熟成して不飽和基含有ジオール溶液を得た。次いで空気中の存在下で得られた溶液にジメチロールプロピオン酸402部、エチレングリコール62部、トリレンジイソシアネート1044部を添加し攪拌を行い100℃で3時間反応させた。続いて2-ヒドロキシエチルアクリレート232部を滴下して100℃で5時間反応させ、更にイソシアネート基がほとんど認められなくなったのを確認したのち、グリシルメチルメタクリレート142部を100℃で30分かけて滴下し、その後5時間同温度で熟成させた。得られた溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテル1040部を入れ冷却して、カルボキシル基含有不飽和ウレ

タン樹脂（酸価4.8mg KOH/g；不飽和度2.2モル/kg；数平均分子量2310）の溶液を得た。

【0040】合成例5（比較例）

メチルメタクリレート40部、ブチルアクリレート21部、アクリル酸39部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において、110℃に保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル90部中に3時間をして滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部およびプロピレングリコールモノメチルエーテル12部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（酸価155）溶液を得た。次に、この溶液にグリジルメタクリレート50部、ハイドロキノン0.12部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド0.6部を加え、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させて光硬化性樹脂（酸価約69mg KOH/g；不飽和度2.30モル/kg；ガラス転移温度(Tg点)20℃；数平均分子量約20,000）の溶液を得た。

【0041】合成例6（比較例）

トリエンジイソシアネート1044部、ポリプロピレングリコール（分子量400）800部及びジメチロールプロピオン酸402部を4つロフラスコに入れて攪拌し、100℃で2時間保つた後、冷却して80℃にする。80℃でハイドロキノンモノメチルエーテル1部及び2ヒドロキシエチルメタクリレート260部を入れ、空気を吹き込みながら攪拌して5時間保つ。イソシアネート基の残存がほとんど認められなくなつたのを確認した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル1670部を入れて冷却し、カルボン酸基含有不飽和ポリウレタン樹脂（酸価67mg KOH/g；不飽和度0.80モル/kg；数平均分子量約2500）の溶液を得た。

【0042】実施例1

合成例1で製造した樹脂溶液167部にイルガキュア-907（チバガイギー社製、商品名）5部、ジエチルチオキサ

ントン2部、ビニルトリアジン2部、フタロシアニンブルー（着色顔料）1部、硫酸バリウム70部をプロピレングリコールモノメチルエーテル50部に溶解もしくは分散した液体をサンドミルで分散したのち、エピコート828（油化シェル社製、商標名、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂）18部、プロピレングリコールモノメチルエーテル50部を添加し実施例1のレジスト組成物を得た。上記で得たレジスト組成物を、静電スプレー塗装により、30~40μmになるように、No.1200の

- 10 バフ研磨処理を行ったパターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板に全面塗布し、80℃で15分間乾燥し、レジストパターンを有するネガフィルムを塗膜に密着させ、200mJ/cm²となるように照射させた。次いで30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に1分間、1.5kg/cm²のスプレー圧で現像を行いレジスト膜の光の未硬化部分を除去してレジスト膜を形成した。得られたもののレジスト膜の現像性は○で良好であった。その後雰囲気温度150℃の熱風乾燥機で60分間加熱硬化を行い、
- 20 ハンダ耐熱性、無電解金メッキ耐性的試験を行った。その結果を表1に示す。

【0043】実施例2~4

表1の配合で実施例1と同様にしてレジスト組成物を作成し、実施例1と同様に塗装、乾燥、露光、現像、加熱させてレジスト膜を形成した。結果をまとめて表1に示す。

【0044】比較例1及び2

- 表1の配合で実施例1と同様にしてレジスト組成物を作成し、実施例1と同様に塗装、乾燥、露光、現像、加熱させてレジスト膜を形成した。結果をまとめて表1に示す。
- 30 【0045】

【表1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
配 合 (部)	合成例1の樹脂溶液	167					
	合成例2の樹脂溶液		167				
	合成例3の樹脂溶液			167			
	合成例4の樹脂溶液				167		
	合成例5の樹脂溶液					167	
	合成例6の樹脂溶液						167
合 成 部	イルガキュア-907	5	5	5	5	5	5
	ジエチルチオキサントン	2	2	2	2	2	2
	フタロシアニンブルー	1	1	1	1	1	1
	硫酸パリウム	70	70	70	70	70	70
	固形分濃度(%)	55	55	55	55	55	55
	ビニルトリაシン	2	2	2	2	2	2
	プロピレンクリコール	100	100	100	100	100	100
	モノメチルエーテル						
	エピコ-1828	18	25	10	15	22	22
	現像性	○	○	○	○	○	○
	密着性	○	○	○	○	×	○
	ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	×
	無電解金メッキ耐性	○	○	○	○	△	△

【0046】表1における試験項目の試験条件及び評価は下記のとおりである。

現像性：現像により残った光硬化レジスト膜部と現像により除去された光未硬化レジスト膜部とを拡大鏡にて目視観察して判定した。○：光硬化レジスト膜がハッキリ残っておりシャープなものであり、そして光未硬化レジスト膜部分には全く膜が残っていないもの、×：光硬化レジスト膜が現像されシャープでないもの、あるいは光未硬化レジスト膜が少し残るもの。

【0047】密着性：JIS D 0202の試験方法に従って、硬化膜に碁盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロテープによるピーリングテスト後の剥がれの状態を目視判定した。○：100/100（残った碁盤目の数）／（元の碁盤目の数、以下同様の意味）で全く剥がれのないもの、△：100/100でクロスカット部が少し剥がたるもので劣るもの、×：50/100～90

／100で著しく劣るもの。

【0048】ハンダ耐熱性：JIS C 6481の試験方法に従って、260℃のハンダ浴への試験片の10秒浸漬を2回、外観の変化を評価した。ポストフラックスは、JIS C 6481に従ったフラックスを使用した。○：外観変化無しで良好なもの、△：レジスト膜の変色が認められ劣るもの、×：レジスト膜の浮き、剥がれ、ハンダ潜りあり著しく劣るもの。

【0049】無電解金メッキ耐性：試験片をICPトッププロセス（奥野社製）に従って無電解金メッキを行い、その試験片について、外観の変化及びセロテープによるピーリングテストを行いレジストの剥がれ状態を目視判定した。○：外観変化もなく、レジストの剥離も全く良好のもの、△：外観変化はないがレジストにわずかに剥がれがあり劣るもの、×：レジストの浮きが見られ、メッキ潜りが認められピーリングテストでレジ

トの剥がれが大きく著しく劣るもの。

フロントページの続き

(72)発明者 宮川 堅次 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内	F ターム(参考) 2H025 AA01 AA13 AA14 AB15 AC08 AD01 BC66 BC81 BC82 BC85 BC86 BC92 CA00 CC17 FA29
(72)発明者 濑古 健治 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内	2H096 AA26 BA06 BA16 EA04 GA09 HA01